
5 **Oberflächliche Anwendung kationischer oder amphototerer Polymere auf Leder-Halbfabrikaten**

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Behandlung von Leder und die Verwendung von wasserlöslichen, kationischen oder amphoteren Hilfsmitteln zur Oberflächenveredlung von Leder.

Die Herstellung von Leder und Pelzen aus Häuten und Fellen verläuft gewöhnlich in mehreren Schritten. Nach den vorbereitenden Arbeiten der Wasserwerkstatt, wie Enthaaren, Entfleischen, Entkälken und Beizen besteht eine typische Abfolge aus Gerbung, Nachgerbung, Färbung, Fettung und Zurichtung. Die einzelnen Arbeitsschritte lassen sich dabei noch in weitere Untereinheiten aufteilen.

Das Ziel des Gerbens ist, das Fell oder die Haut in ein stabiles, nicht verderbendes Material umzuwandeln. Dies wird erreicht, indem Kollagenfasern im Fell oder in der Haut in ein stabiles Produkt umgewandelt werden, welches nicht faulend ist. Darüber hinaus verbessert das Gerben eine Reihe von Eigenschaften des Fells oder der Haut, wie zum Beispiel Formstabilität, Abriebfestigkeit, Beständigkeit gegenüber Chemikalien und Wärme, verbesserte Geschmeidigkeit und die Fähigkeit, wiederholte Zyklen des Nasswerdens und Trocknens zu überdauern.

Unter Nachgerbung versteht man die Nachbehandlung von vorgegerbtem Leder, um Farbe, Egalität, Weichheit, Fülle sowie das Verhalten gegen Wasser (Hydrophobie) zu optimieren und Gerbstoffe zu fixieren. Im Anschluss an die Nachbehandlung werden die im Allgemeinen anionischen Nachbehandlungsmittel durch kationische Polymere fixiert.

Besonders die Gerbung, Nachgerbung und Färbung werden dabei gewöhnlich in so genannten Gerbfässern unter Verwendung wässriger Gerbstoff-/Nachgerbstoff-Lösungen oder -Dispersionen respektive Farbstofflösungen durchgeführt. Ein Großteil der verwende-

ten Gerbstoffe und Gerbereihilfsmittel wird dabei als pulverförmiger Feststoff und/oder Lösung den Gerbfässern (Flotten) zugesetzt.

Die Nachbehandlung von Leder ist beispielsweise in „Das Leder“, Heft 4/1996, Seiten 74

5 bis 83 und „Das Leder“, Heft 7+8/1996, Seiten 157 - 171 beschrieben.

Nachteilig bei derartigen Nachbehandlungsmethoden in Gerbfässern ist, dass beispielsweise der Farbstoff oder das Fett nicht homogen auf dem Leder fixiert wird, so dass keine gezielte Modifizierung des Leders möglich ist. Insbesondere ist bei einer Fassbehandlung 10 keine Differenzierung zwischen der Fleisch- und Crustoberseite des Leders möglich. Darüber hinaus bilden sich manchmal zwar starke, aber nicht gezielte bzw. gewünschte Ungleichmäßigkeiten aus. Ferner sind insbesondere beim Färben von Leder große Farbstoffmengen notwendig. Die so behandelten Leder weisen darüber hinaus in der Regel ein recht geringes Echtheitsniveau auf.

15

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist somit die Bereitstellung eines Verfahrens zur Behandlung von Leder, das die Nachteile der Verfahren des Standes der Technik vermeidet.

Diese Aufgabe wird durch ein Verfahren zur Behandlung von Leder gelöst.

20

Das Verfahren zur Behandlung von Leder ist in einer ersten Ausführungsform durch die folgenden Verfahrensschritte gekennzeichnet:

(a) Auftragen mindestens eines kationischen oder amphoteren wässrigen Behandlungsmittels auf Leder durch Rollcoating und/oder Walzenauftrag und/oder Spritzauftrag und nachfolgend

(b) Behandeln des Leders mit einem anionischen Lederbehandlungsmittel im Fass.

30

Die genaue Durchführung von Rollcoating, Walzenauftrag und Spritzauftrag sind in Band 5 und 6 von „Bibliothek des Leders“ beschrieben und dem Fachmann bekannt.

Das Leder wird in dem erfindungsgemäßen Verfahren gegebenenfalls zwischen den Verfahrensschritten (a) und (b) sowie im Anschluss an Verfahrensschritt (b) getrocknet. Die 35 Trocknung kann mit üblichen, dem Fachmann bekannten Verfahren, beispielsweise Hängetrocknung, Vakuumtrocknung oder Spannrahmentrocknung durchgeführt werden. Je nach Arbeitsbedingungen können die Temperaturen zwischen 40 und 90 °C liegen.

Weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Behandlung von Leder in einer zweiten Ausführungsform, das durch die folgenden Verfahrensschritte gekennzeichnet ist:

- 5 (a) Auftragen mindestens eines kationischen oder amphoteren wässrigen Behandlungsmittels auf Leder durch Rollcoating und/oder Walzenauftrag und/oder Spritzauftrag bei gleichzeitigem Einsatz organischer und/oder anorganischer Pigmente und/oder anionischer Lederbehandlungsmittel,
- 10 (b) gegebenenfalls Trocknen des so behandelten Leders.

Das in dem erfindungsgemäßen Verfahren verwendete kationische oder amphotere wässrige Behandlungsmittel umfasst vorzugsweise ein Epichlorhydrinamin-Polymer. Das in den erfindungsgemäßen Verfahren verwendete Polymer weist vorzugsweise eine gewichtsmittlere Molmasse von $1 \cdot 10^2$ bis $2 \cdot 10^5$ g/mol, bevorzugt $1 \cdot 10^3$ bis $1 \cdot 10^5$ g/mol, besonders bevorzugt $4 \cdot 10^3$ bis $5 \cdot 10^4$ g/mol, auf.

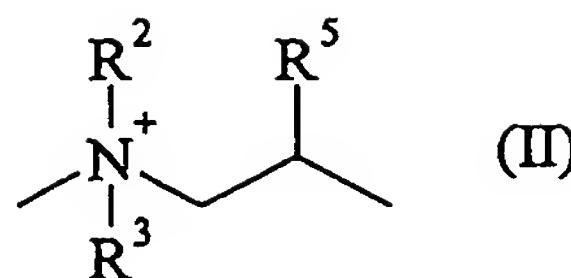
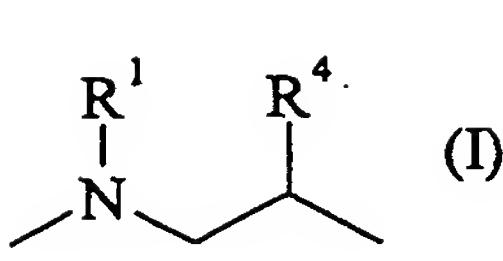
Die Konzentration des Polymers in Wasser beträgt vorzugsweise 5 bis 50 Gew.-%, besonders bevorzugt 10 bis 35 Gew.-%, insbesondere 18 bis 25 Gew.-%, jeweils bezogen auf Wasser.

In einer besonderen Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens ist das kationische oder amphotere wässrige Behandlungsmittel aus Amineinheiten und Epichlorhydrineinheiten aufgebaut. Das Verhältnis von Amineinheiten zu Epichlorhydrineinheiten beträgt dabei vorzugsweise 0,8 : 1,2 bis 1,2 : 0,8, bevorzugt 0,9 : 1,1 bis 1,1 : 0,9, besonders bevorzugt 0,92 : 1,08 bis 1,08 : 0,92.

Die Amineinheiten können aus einem einzigen oder aber aus mehreren, beispielsweise 2 oder 3, unterschiedlichen Aminen gebildet werden. In einer besonderen Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens umfasst das Epichlorhydrinamin-Polymer Amineinheiten, die aus 0,5 bis 0,8, vorzugsweise 0,6 bis 0,7, Anteilen Dimethylaminopropylamin und 0,2 bis 0,5, vorzugsweise 0,3 bis 0,4, Anteilen Benzylamin zusammengesetzt sind.

Das kationische Hilfsmittel weist vorzugsweise mindestens zwei allgemeine Struktureinheiten (I) und (II) auf

- 4 -



wobei R¹, R², R³, R⁴ und R⁵ die folgende Bedeutung haben:

R¹ und R²: -(CH₂)₃N(CH₃)₂, -CH₂C₆H₅, -(CH₂)₂NH₂, -(CH₂)₂OH,
-(CH₂)₂NH(CH₂)₂NH₂

5 R³: H oder Alkyl,

R⁴ und R⁵: H oder OH.

Die allgemeinen Struktureinheiten (I) und (II) sind in dem Epichlorhydrinamin-Polymer statistisch, alternierend oder als Blöcke vorhanden.

10

Das nach der Behandlung mit dem kationischen oder amphoteren wässrigen Behandlungsmittel verwendete anionische Lederbehandlungsmittel ist vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Farbstoffen, Fettungsmitteln und Nachgerbungsmitteln. Dabei kann das anionische Lederbehandlungsmittel mehrere der vorgenannten Eigenschaften (Färben, Fetten, Nachgerben) zugleich aufweisen. Als Farbstoffe kommen die üblicherweise eingesetzten Lederfarbstoffe in Frage, beispielsweise natürliche Farbstoffe, ferner synthetische Farbstoffe, wie z. B. anionische Farbstoffe, Metallkomplexfarbstoffe, Direktfarbstoffe, kationische Farbstoffe oder Schwefelfarbstoffe. Unter Farbstoffen sind auch Pigmente, d. h. in Wasser weitgehend unlösliche Farbstoffe zu verstehen. Beispiele für geeignete Pigmente sind Helizarin-Pigmente (nichtionisch) oder Lepton-Pigmente (anionisch). Darüber hinaus beschreibt E. Heidemann in „Fundamentals of Leather Manufacture“, Verlag Eduard Roether KG, Seite 432 bis 448, geeignete Farbstoffe.

Als Fettungsmittel kommen die üblichen für die Fettung von Leder gebräuchlichen Mittel in Betracht. Es handelt sich vorzugsweise um

- a) Fettungsmittel auf der Basis von tierischen Fetten, z. b. Fischöl, Klauenöl, Wollfett oder Lardöl,
- 30 b) Fettungsmittel auf der Basis von pflanzlichen Fetten, z. B. Rizinusöl, Kokosöl oder Olivenöl,
- c) Synthetische Fettungsmittel, wie z. B. Chlorierungs- und Sulfochlorierungsprodukte von Paraffinkohlenwasserstoffen, synthetische Fettsäureester und Esteröle,
- 35 d) Mineralöle und andere petrochemische Produkte.

Vorzugsweise sind diese Fettungsmittel durch Sulfatierung, Sulfitierung oder Bildung von Sulfonsäuren modifiziert, so dass sie in Wasser löslich oder emulgierbar sind. Man kann auch ein Fettungsmittelgemisch einsetzen, dessen einer Teil emulgierende Eigenschaften besitzt und so für den restlichen Teil als Emulgator wirkt. Geeignet sind hierfür z. B. sulfatierte Fettalkohole. Diese Fettungsmittel werden vorzugsweise als wässrige Lösungen oder Emulsionen eingesetzt.

Als mineralische Gerbstoffe kommen die bekannten Chrom-, Aluminium-, Eisen- oder Zirkoniumsalze in Betracht, beispielsweise Chrom(III)chlorid oder -sulfat, Chromalaun, gegebenenfalls basisches Aluminiumchlorid oder -sulfat, Eisen(III)chlorid oder -sulfat, Zirkonoxychlorid und Zirkoniumsulfat. Bei den polymeren Nachgerbstoffen handelt es sich z. B. um Polyacrylate, Copolymere enthaltend Acrylate, Polyurethane oder Polybutadiene. Darüber hinaus können auch synthetische Nachgerbstoffe verwendet werden, beispielsweise synthetische, anionische, aromatische Gerbstoffe (auch Syntane genannt), sowie deren nicht kondensierte Vorprodukte bzw. die Alkalimetall- und Ammoniumsalze dieser Verbindungen.

Als Vorprodukte kommen zum Beispiel Naphthalin, Diphenyl, Terphenyl, Phenole, Kresole, 4,4-Dihydroxydiphenylsulfon, β-Naphthol, Dihydroxybenzole, Resorcin, 2,2-Bis(hydroxyphenyl)propan und Diarylether wie Diphenylether und Ditolylether in Betracht, die in an sich bekannter Weise zu den anionischen nicht kondensierten Vorprodukten sulfoniert werden.

Als anionische aromatische Syntane sind jene zu erwähnen, welche durch Kondensation der sulfonierten Vorprodukte allein oder zusammen mit weiteren, meist unsulfonierten Vorprodukten mit Formaldehyd und/oder Harnstoff erhältlich sind, wie beispielsweise

- (I) Kondensationsprodukte aus sulfonierte Phenol oder Kresol und Formaldehyd,
- (II) Kondensationsprodukte aus Naphthalinsulfonsäure und Formaldehyd,
- (III) Formaldehyd-Kondensationsprodukte von 4,4-Dihydroxyphenylsulfonen mit (Hydroxy)-arylsulfonsäuren,
- (IV) Formaldehyd-Kondensationsprodukte von sulfogruppenhaltigen aromatischen Hydroxyverbindungen mit Aralkylhalogeniden,
- (V) Harnstoff-Formaldehyd-Kondensationsprodukte von Phenolen und Phenolsulfosäuren,

- (VI) Umsetzungsprodukt aus Phenol und einem Sulfonierungsmittel, wobei das Molverhältnis (Phenol):(SO₃) (1):(1,1-2,2) beträgt.
- 5 (VII) Kondensationsprodukte aus sulfonierte Diarylethern und Formaldehyd,
- (VIII) Kondensationsprodukte aus sulfonierte Di- oder Terphenylen und Formaldehyd,
- 10 (IX) Kondensationsprodukte aus 4,4'-Dihydroxydiphenylsulfon und sulfonierte 4,4'-Dihydroxydiphenylsulfon mit Formaldehyd und
- (X) Formaldehyd-Kondensationsprodukte aus Diarylethersulfonsäure und 4,4'-Dihydroxydiphenylsulfon.

Die Kondensationsprodukte der Typen (I)-(III), (V) und (VII)-(X) sind z. B. aus Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie Bd. 16, (4), 140 (1979) bekannt und können nach den in den dort angegebenen Referenzen beschriebenen Verfahren hergestellt werden.

Kondensationsprodukte des Typs (IV) und deren Herstellung sind aus GB-C-986621 bekannt.

20 Kondensationsprodukte des Typs (V) und deren Herstellung sind aus GB-C-890150 und 935678 bekannt.

Das Umsetzungsprodukt des Typs (VI) und dessen Herstellung sind aus EP-A-0 245 205 bekannt. Diese Umsetzungsprodukte können nach an sich bekannten Methoden zu Produkten des Typs (V) kondensiert werden (vgl. zum Beispiel GB-C-683084).

Diese Nachgerbstoffe sind bekannt und zum großen Teil im Handel erhältlich.

30 In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird das kationische oder amphotere wässrige Behandlungsmittel in Verfahrensschritt (a) nur auf die Crust-Oberfläche des Leders aufgetragen, so dass das anionische Lederbehandlungsmittel vorzugsweise auf dieser Seite des Leders gebunden wird.

35 Weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung von kationischen oder amphoteren wässrigen Behandlungsmitteln zur Oberflächenbehandlung, insbesondere Oberflächenveredelung, von Leder-Halbfabrikaten. Dabei wird in einer bevorzugten Ausführungsform ein wie oben beschriebenes kationisches oder amphoteres wässriges Behandlungsmittel verwendet.

Diese kationischen oder amphoteren wässrigen Behandlungsmittel werden vorzugsweise zur Fixierung von Farbstoffen, Pigmenten und/oder Fetten auf einer Lederoberfläche, insbesondere Crust-Oberseite anstelle der Fleischseite, zur Reduzierung des Farbstoffeinsatzes bei Volltönen, zur Verbesserung der Echtheit von Pigmentaufträgen, zur Herstellung von Fleckleder, zur Erzeugung modischer Effekte, zur Erzeugung von Zwei-Farb-Effekten durch anschließendes Fassfärbien und/oder zur Erreichung eines höheren Echtheitsniveaus verwendet.

10 Weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind Leder-Halbfabrikate, die durch wasserlösliche, kationische oder amphotere Polymere behandelt worden sind. Bezuglich dieser wasserlöslichen, kationischen oder amphoteren Polymere wird auf obige Ausführungen verwiesen. Vorzugsweise eignet sich als kationisches oder amphoteres wässriges Behandlungsmittel ein wie oben beschriebenes Epichlorhydrinamin-Polymer.

15 Die vorliegende Erfindung zeigt gegenüber dem Stand der Technik eine Vielzahl an Vorteilen.

Die wässrigen, kationischen oder amphoteren Hilfsmittel ziehen kontrolliert auf das Leder auf. Dadurch wird beispielsweise ein Farbstoff oder ein Fett sehr gut auf dem Leder fixiert. Durch das erfindungsgemäße Verfahren ist es somit möglich, ein hohes Echtheitsniveau des behandelten Leders (Farbechtheit) zu erhalten und gleichzeitig die einzelnen Rezepturkosten zu reduzieren. Darüber hinaus wird die Lederqualität insgesamt verbessert, insbesondere bezüglich Egalität, Farbtiefe und Fehleranzahl. Durch Kombination des erfindungsgemäßen Verfahrens mit dem erfindungsgemäßen kationischen Hilfsmittel ist es möglich, Modifizierungen der Lederoberflächen zu bewirken. So können beispielsweise nur bestimmte Bereiche des Leders gefärbt bzw. gefettet werden. Darüber hinaus ermöglicht das erfindungsgemäße Verfahren die Herstellung von bedrucktem oder gemustertem Leder. Beispiele hierfür sind Wolkeneffekte oder eine gezielte Ungleichmäßigkeit auf dem Leder.

Die Erfindung wird anhand der folgenden Beispiele näher erläutert.

A U S F Ü H R U N G S B E I S P I E L E

1. Herstellung eines erfindungsgemäßen Epichlorhydrin-Dimethylaminopropylamin/Benzylamin-Polymers:

5

1020 g (10 mol) Dimethylaminopropylamin und 267,5 g (2,5 mol) Benzylamin werden in 1519,1 g Wasser gemischt. Die Lösung/Suspension wird für 1 h auf 50 °C erwärmt. Anschließend wird bei einer Geschwindigkeit von 16 ml/min 931 ml Epichlorhydrin (1098,4 g/11,875 mol) zugetropft, bis kein freies Alkylierungsmittel (Preußmann-Test) mehr nachgewiesen werden kann. Anschließend wird zwei Stunden bei 85 °C gerührt, bis kein freies Alkylierungsmittel mehr nachgewiesen werden kann. Die Reaktionsmischung wird abgekühlt und mit 85%iger Ameisensäure auf einen pH-Wert von 7,0 eingestellt.

10

15

2. Arbeitsweise zur Verbesserung des Echtheitsniveaus (ohne Pigment):

20

25

30

Ein handelsübliches, ungefärbtes Chrom-Crustleder ausgegerbt bzw. hergestellt mit synthetischen, vegetabilen oder mineralischen Gerbstoffen, gefettet mit handelsüblichen Fettungsmitteln, wird mittels Spritzauftrag mit 50 Teilen, gelöst in 950 Teilen Wasser, der erfindungsgemäßen, wie oben hergestellten kationischen Verbindung behandelt und dann getrocknet. Danach wird das so behandelte Crustleder mit 600 % Wasser, bezogen auf das Crustgewicht, bei 40 °C 90 Minuten im Faß geweicht. Die Flotte wird abgelassen und in 200 % Flotte bei 30 °C mit 4 % eines handelsüblichen Farbstoffes 90 Minuten gefärbt. Es wird nach 90 Minuten nochmals 300 % Wasser bei 50 °C zugegeben und weitere 30 Minuten gefärbt. Mittels 2,5%iger-Ameisensäure, zugegeben in zwei Portionen, wird innerhalb 60 Minuten auf einen pH-Wert der Flotte von 3,5 abgesäuert und getrocknet. Die Färbung des so erhaltenen Leders war gegenüber einem Vergleichsversuch ohne Einsatz des kationischen Hilfsmittels wesentlich intensiver.

3. Arbeitsweise zur Verbesserung des Echtheitsniveaus (mit Pigment):

35

Analog obigen Versuches wurde ein Chrom-haltiges Crustleder einmal mit einer Lösung aus 150 Teilen eines handelsüblichen Pigments, 50 Teilen der erfindungsgemäßen, wie oben hergestellten Verbindung und 50 Teilen Isopropanol in 750 ml Wasser mittels Spritzauftrag behandelt und kurz getrocknet. Da-

- 9 -

nach wurde das so behandelte Crust-Leder mit 1000 % Wasser, bezogen auf das Falzgewicht (Gewicht des Hautmaterials im Fass), bei 40 °C 10 Minuten im Fass broschiert. Die Flotte wird abgelassen und bei 40 °C mit 3 % zweier handelsüblicher Farbstoffe 80 Minuten gefärbt. Mittels Ameisensäure, zugegeben in zwei Portionen, wird innerhalb 50 Minuten auf einen pH-Wert der Flotte von 3,5 abgesäuert und getrocknet. Die Färbung des Leders war wesentlich intensiver als der Vergleichsversuch ohne Einsatz der erfindungsgemäßen Verbindung. Ebenfalls war die Egalität des Leders deutlich erhöht. Insbesondere die Lichtheit im Vergleich zum Nullversuch war deutlich verbessert.

10

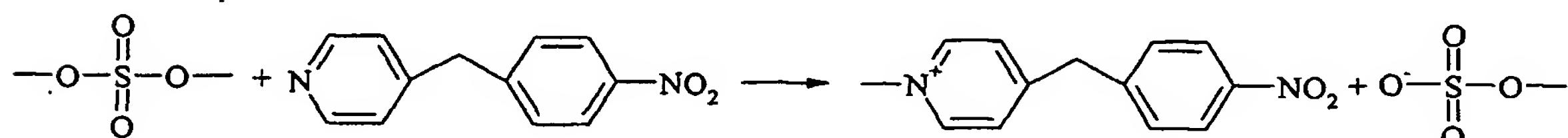
4. Arbeitsweise zur Modifizierung der Oberfläche

15

20

Mittels einer handelsüblichen Rollcoatingmaschine und einer gravierten Walze wird eine Mischung aus 50 Teilen der erfindungsgemäßen, wie oben hergestellten Verbindung und 950 Teilen Wasser auf ein ungefärbtes Chrom-haltiges Crustleder aufgebracht. Das Leder wird getrocknet und dann analog obigem Verfahren gefärbt. Der Druck der Gravur war nach dem Trocknen des Leders deutlich auf dem Leder durch eine Farbvertiefung zu erkennen. Hiermit lassen sich individuell die Oberflächenleder mittels Druckverfahren einfach modifizieren.

5. Beschreibung des Preußmann-Tests am Beispiel von Dimethylsulfat



25

30

3 bis 4 Tropfen der auf freies Alkylierungsmittel zu untersuchenden Lösung wird in ein Reagenzglas gegeben, mit 1 ml Pufferlösung versetzt und mit 1 ml Preußmann-Reagenz versetzt. Die resultierende Lösung wird für 30 Minuten auf 80 °C erhitzt, mit Eiswasser abgekühlt und mit 1 ml einer Carbonatlösung versetzt. Bei Anwesenheit eines freien Alkylierungsmittels färbt sich die Lösung intensiv blau.

35

Pufferlösung: 40,85 g Kaliumhydrogenphthalat in 1 l dest. Wasser einwiegen, 99,6 g dieser Lösung mit 0,4 ml 0,2 N Natronlauge versetzen und auf 200 ml mit dest. Wasser auffüllen

- 10 -

Preußmann-Reagenz: 4-(p-Nitrobenzyl)pyridin als 5%ige Lösung in Aceton

Carbonatlösung: 138,21 g Kaliumcarbonat in 1 l dest. Wasser lösen

Patentansprüche

5

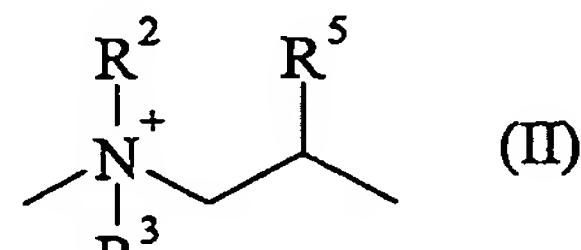
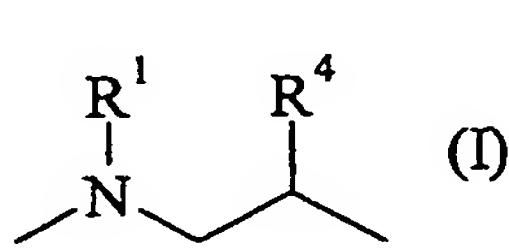
1. Verfahren zur Behandlung von Leder, gekennzeichnet durch die folgenden Verfahrensschritte:
 - (a) Auftragen mindestens eines kationischen oder amphoteren wässrigen Behandlungsmittels auf Leder durch Rollcoating und/oder Walzenauftrag und/oder Spritzauftrag und nachfolgend
 - (b) Behandeln des Leders mit einem anionischen Lederbehandlungsmittel im Fass.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass zwischen den Verfahrensschritten (a) und (b) das beschichtete Leder getrocknet wird und/oder dass das aus Verfahrensschritt (b) resultierende Leder getrocknet wird.
3. Verfahren zur Behandlung von Leder, gekennzeichnet durch die folgenden Verfahrensschritte:
 - (a) Auftragen mindestens eines kationischen oder amphoteren wässrigen Behandlungsmittel auf Leder durch Rollcoating und/oder Walzenauftrag und/oder Spritzauftrag bei gleichzeitigem Einsatz organischer und/oder anorganischer Pigmente und/oder anionischer Lederbehandlungsmittel,
 - (b) gegebenenfalls Trocknen des so behandelten Leders.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass das in Verfahrensschritt (a) verwendete kationische oder amphotere wässrige Behandlungsmittel ein Epichlorhydrinamin-Polymer ist, wobei das Polymer eine gewichtsmittlere Molmasse von $1 \cdot 10^2$ bis $2 \cdot 10^5$ g/mol aufweist.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass das in Verfahrensschritt (a) verwendete kationische oder amphotere wässrige Behandlungsmittel aus Amineinheiten und Epichlorhydrineinheiten aufgebaut ist, wobei das Verhältnis von Amineinheiten zu Epichlorhydrineinheiten 0,8 : 1,2 bis 1,2 : 0,8 beträgt.

6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Amineinheiten aus 0,5 bis 0,8 Anteilen Dimethylaminopropylamin und 0,2 bis 0,5 Anteilen Benzylamin zusammengesetzt sind.

5

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass das in Verfahrensschritt (a) verwendete Hilfsmittel mindestens zwei allgemeine Struktur-einheiten (I) und (II) aufweist,

10



15

wobei R¹, R², R³, R⁴ und R⁵ die folgende Bedeutung haben:

R¹ und R²: -(CH₂)₃N(CH₃)₂, -CH₂C₆H₅, -(CH₂)₂NH₂, -(CH₂)₂OH,
-(CH₂)₂NH(CH₂)₂NH₂

R³: H oder Alkyl,

R⁴ und R⁵: H oder OH.

20

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass das anionische Hilfsmittel ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Farbstoffen, Fettungsmitteln und Nachgerbungsmitteln.

25

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass das kationische oder amphotere wässrige Behandlungsmittel in Verfahrensschritt (a) nur auf die Crust-Oberfläche des Leders aufgetragen wird.

30

10. Verwendung von wasserlöslichen, kationischen oder amphoteren Hilfsmitteln zur Oberflächenbehandlung, insbesondere Oberflächenveredlung, von Leder.

11. Verwendung nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass ein kationisches Hilfsmittel gemäß einem der Ansprüche 4 bis 7 verwendet wird.

12. Verwendung nach Anspruch 10 oder 11 zur Fixierung von Farbstoffen, Pigmenten und/oder Fetten auf einer Lederoberfläche, zur Reduzierung des Farbstoffeinsatzes bei Volltönen, zur Verbesserung der Echtheit von Pigmentaufträgen, zur Herstellung von Fleckleder, zur Herstellung modischer Effekte, zur Erzeugung von Zwei-

- 13 -

Farb-Effekten durch anschließende Fassfärbung und/oder zur Erreichung eines höheren Echtheitsniveaus.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP2004/008607

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 IPC 7 C14C11/00 D06P1/607

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
 IPC 7 C14C D06P

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category ^a	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	GB 419 941 A (GEORGE STUART JAMES WHITE; ICI LTD; HENRY ALFRED PIGGOTT) 13 November 1934 (1934-11-13) page 1, line 44 – line 99; example 1 -----	10, 12
X	DE 35 30 478 A (BENCKISER KNAPSACK GMBH) 5 March 1987 (1987-03-05) page 3, line 6 – page 4, line 16 example 7 -----	10, 12
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1998, no. 04, 31 March 1998 (1998-03-31) & JP 9 324372 A (NIKKA CHEM CO LTD), 16 December 1997 (1997-12-16) abstract -----	10, 12
A	----- -/-	1-9, 11

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

29 October 2004

Date of mailing of the International search report

09/11/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Neugebauer, U

INTERNATIONAL SEARCH REPORTInternational Application No
PCT/EP2004/008607**C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DE 26 16 220 A (BUCKMAN LABOR INC) 28 October 1976 (1976-10-28) page 2, paragraph 3 – page 6, paragraph 1 example 1 -----	1-7

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

WO/EP2004/008607

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)	Publication date
GB 419941	A	13-11-1934	NONE		
DE 3530478	A	05-03-1987	DE AT BR DE EP JP US	3530478 A1 45196 T 8604066 A 3664797 D1 0212102 A1 62050307 A 4775385 A	05-03-1987 15-08-1989 17-11-1987 07-09-1989 04-03-1987 05-03-1987 04-10-1988
JP 9324372	A	16-12-1997	JP	3267510 B2	18-03-2002
DE 2616220	A	28-10-1976	US AR AT AT AU AU BE BE BR CA CH DE DK ES FI GB IE IN IT JP JP JP NL NO SE SE SU ZA FR PH	4054542 A 219477 A1 362230 B 581375 A 501621 B2 8297075 A 832399 A1 840658 A4 7602024 A 1047692 A1 642385 A5 2616220 A1 321375 A 440218 A1 752178 A ,B, 1507406 A 43087 B1 141819 A1 1053853 B 1066197 C 51138799 A 54010039 B 7508495 A ,B, 752546 A ,B, 430509 B 7508334 A 680655 A3 7504568 A 2343770 A1 13839 A	18-10-1977 29-08-1980 27-04-1981 15-09-1980 28-06-1979 13-01-1977 01-12-1975 02-08-1976 18-10-1977 30-01-1979 13-04-1984 28-10-1976 15-10-1976 01-12-1978 15-10-1976 12-04-1978 17-12-1980 23-04-1977 10-10-1981 30-09-1981 30-11-1976 01-05-1979 18-10-1976 15-10-1976 21-11-1983 15-10-1976 15-08-1979 29-12-1976 07-10-1977 16-10-1980

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/008607

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C14C11/00 D06P1/607

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprästoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 C14C D06P

Recherchierte aber nicht zum Mindestprästoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	GB 419 941 A (GEORGE STUART JAMES WHITE; ICI LTD; HENRY ALFRED PIGGOTT) 13. November 1934 (1934-11-13) Seite 1, Zeile 44 - Zeile 99; Beispiel 1 -----	10, 12
X	DE 35 30 478 A (BENCKISER KNAPSACK GMBH) 5. März 1987 (1987-03-05) Seite 3, Zeile 6 - Seite 4, Zeile 16 Beispiel 7 -----	10, 12
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN Bd. 1998, Nr. 04, 31. März 1998 (1998-03-31) & JP 9 324372 A (NIKKA CHEM CO LTD), 16. Dezember 1997 (1997-12-16)	10, 12
A	Zusammenfassung ----- -/-	1-9, 11

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

- * Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
- *'A' Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- *'E' älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- *'L' Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- *'O' Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- *'P' Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

- *'T' Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- *'X' Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- *'Y' Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann nahelegend ist
- *& Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des Internationalen Recherchenberichts
29. Oktober 2004	09/11/2004
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl. Fax: (+31-70) 340-3016	Bevollmächtigter Bediensteter Neugebauer , U

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/008607

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	DE 26 16 220 A (BUCKMAN LABOR INC) 28. Oktober 1976 (1976-10-28) Seite 2, Absatz 3 - Seite 6, Absatz 1 Beispiel 1 -----	1-7

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/008607

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
GB 419941		A	13-11-1934	KEINE		
DE 3530478	A	05-03-1987	DE	3530478 A1	05-03-1987	
			AT	45196 T	15-08-1989	
			BR	8604066 A	17-11-1987	
			DE	3664797 D1	07-09-1989	
			EP	0212102 A1	04-03-1987	
			JP	62050307 A	05-03-1987	
			US	4775385 A	04-10-1988	
JP 9324372	A	16-12-1997	JP	3267510 B2	18-03-2002	
DE 2616220	A	28-10-1976	US	4054542 A	18-10-1977	
			AR	219477 A1	29-08-1980	
			AT	362230 B	27-04-1981	
			AT	581375 A	15-09-1980	
			AU	501621 B2	28-06-1979	
			AU	8297075 A	13-01-1977	
			BE	832399 A1	01-12-1975	
			BE	840658 A4	02-08-1976	
			BR	7602024 A	18-10-1977	
			CA	1047692 A1	30-01-1979	
			CH	642385 A5	13-04-1984	
			DE	2616220 A1	28-10-1976	
			DK	321375 A	15-10-1976	
			ES	440218 A1	01-12-1978	
			FI	752178 A ,B,	15-10-1976	
			GB	1507406 A	12-04-1978	
			IE	43087 B1	17-12-1980	
			IN	141819 A1	23-04-1977	
			IT	1053853 B	10-10-1981	
			JP	1066197 C	30-09-1981	
			JP	51138799 A	30-11-1976	
			JP	54010039 B	01-05-1979	
			NL	7508495 A ,B,	18-10-1976	
			NO	752546 A ,B,	15-10-1976	
			SE	430509 B	21-11-1983	
			SE	7508334 A	15-10-1976	
			SU	680655 A3	15-08-1979	
			ZA	7504568 A	29-12-1976	
			FR	2343770 A1	07-10-1977	
			PH	13839 A	16-10-1980	